

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06304253  
PUBLICATION DATE : 01-11-94

APPLICATION DATE : 23-04-93  
APPLICATION NUMBER : 05097591

APPLICANT : MITSUI TOATSU CHEM INC;

INVENTOR : SUZUKI KAZUHIKO;

INT.CL. : A61M 5/315 // C08G 63/06

TITLE : INJECTION CYLINDER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an injection cylinder which possesses the easily degradable property under the natural environment and excellent transparency by forming the injection cylinder from the thermoplastic polymer composition which contains polylactic acid, or copolymer of lactic acid and other hydroxycarboxylic acid, as a main constituent.

CONSTITUTION: An injection cylinder is made of the composition containing polyactic acid or a copolymer of lactic acid and other hydroxycarboxylic acid, as a main component. As the polymer used in this case, the polylactica acid- based polymer is used as a main constituent, and as other hydroxycarboxylic acid, glycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyric acid, 4- hydroxyvaleric acid, 5-hydroxyvaleric acid, 6-hydroxycaproic acid, etc., are used. In order to obtain the injection cylinder by using the thermoplastic polymer composition, the composition is melted, injected and filled into the cavity of a metal mold which is in a previously closed state, and a shaped article is formed through solidification or hardening.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-304253

(43) 公開日 平成6年(1994)11月1日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 M 5/315		8825-4 C		
// C 0 8 G 63/06	N L P	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-97591

(22) 出願日 平成5年(1993)4月23日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 水津 宏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 味噌 正伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 山口 彰宏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 注射筒

(57) 【要約】

【目的】 自然環境下で分解性を有し、且つ透明性に優れた注射筒を得る。

【構成】 ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物からなる注射筒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物からなる注射筒。

【請求項2】 乳酸がL-乳酸、D-乳酸またはそれらの混合物である請求項1記載の注射筒。

【請求項3】 ヒドロキシカルボン酸がグリコール酸、または6-ヒドロキシカプロン酸である請求項1記載の注射筒。

【請求項4】 注射筒の光線透過率が85%以上であることを特徴とする請求項1記載の注射筒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は注射器の注射筒に関する。さらに詳しくは、乳酸ポリマーを主体とする熱可塑性ポリマー組成物からなる自然環境下で分解性を有し、且つ透明性が優れた注射筒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチック製の注射筒としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル樹脂が使用されている。しかし、ポリエチレン、ポリプロピレンは透明性が劣り、ポリ塩化ビニルは成形のために熱安定剤や可塑剤を使用しなければならず、注射筒が医療用器具であることから、これら添加剤の種類や使用量は大きく制約を受けるという欠点がある。さらに、このような樹脂から製造された注射筒は、廃棄する際、自然環境下での分解速度がきわめて遅いため、埋設処理された場合、反永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題も起こっている。

【0003】 又、分解性に効果があるポリヒド록シブチレートとポリヒド록シバレートの共重合体も開発されているが、透明性が不十分のため、充填されている内容物が確認できないという欠点がある。

【0004】 一方、熱可塑性樹脂で生分解性のあるポリマーとして、ポリ乳酸または乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸のコポリマー（以下乳酸系ポリマーと略称する）が開発されている。これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年で100%生分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

【0005】 ポリ乳酸は、通常ラクタイドと呼ばれる乳酸の環状2量体から合成され、その製造法に関してはUSP1, 995, 970, USP2, 362, 511, USP2, 362, 511, USP2, 683, 136に開示されている。また乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸のコポリマーは、通常乳酸の環状2量体であるラクタイドとヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体

（通常グリコール酸の2量体であるグリコライド）から合成され、その製造方法に関しては、USP3, 636, 956とUSP3, 797, 499に開示されている。しかし、上記生分解性のあるポリマーを用いた注射筒は開発されておらず、自然環境下で容易に分解してしまう透明性に優れた注射筒は、現状では皆無である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、自然環境下で分解可能な透明性に優れた注射筒を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、乳酸系ポリマーを主成分とする樹脂を射出成型等により成型した注射筒は、透明性が優れ、更にポリマーが有する特性として、分解性を損なうことのない注射筒が得られることを見いだし本発明を完成したものである。即ち、本発明は、ポリ乳酸または乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物からなる注射筒である。

【0008】 本発明に用いられるポリマーは、ポリ乳酸系ポリマーが主成分として用いられ、その他のヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が用いられる。ポリ乳酸系ポリマーは、乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から直接脱水重縮合するか、乳酸の環状2量体であるラクタイドまたはヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えばグリコール酸の2量体であるグリコライド（GLD）や6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラクトン（CL）等の共重合可能なモノマーを適宜用いて開環重合させた物でもよい。原料としての乳酸は、L-乳酸またはD-乳酸またはそれらの混合物のいずれでもよい。

【0009】 乳酸系ポリマーには、通常公知の熱可塑性ポリマーまたは可塑剤、さらに各種の改質剤を用いて、熱可塑性ポリマー組成物とする。公知の熱可塑性ポリマーとしては、ポリグリコール酸、ポリε-カプロラクトン等の分解性の物が好ましい。熱可塑性ポリマー組成物中の乳酸系ポリマーの占める割合は、目的とする分解性より任意の割合の物が用いられるが、一般的には50%以上が好ましい。又熱可塑性ポリマー組成物の製造は、公知の混練技術はすべて適用できるが、組成物の形状はペレット、棒状、粉状等で用いられる。ポリマーの平均分子量は、1万から100万が好ましく、1万以下の分子量では注射筒の強度が小さく実用に適さない。また、分子量が100万より高いと、溶融状態での粘度が高く成型加工性に劣る。

【0010】 次ぎに、本発明による熱可塑性ポリマー組成物を用いて注射筒を得るには、該組成物を加熱溶融さ

せて、あらかじめ閉じられた金型のキャビティに射出充填した後、固化または硬化させて成形品とする成形法が一般的である。また本発明の透明性が優れた乳酸系ポリマーの射出成型注射筒を成型する条件は成型機、ポリマ\*

成型機	;住友ネスタール			
型締力	;120t			
シリンダー温度	;C1	C2	C3	C4
	150℃	200℃	220℃	215℃
スクリュウ回転数	;50~80rpm			
成形サイクル	;40秒			
金型温度	;40℃			
冷却時間	;13秒			

以下、本発明のポリ乳酸系ポリマーから作った注射筒を、実施例をもって具体的に説明する。

#### 【0012】

##### 【実施例】

##### 製造例1

90%L-乳酸10.0kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/30mmHgで共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を4.6kgのモレキュラーシーブ3Aを充填したカラムを通してから反応機に戻るようにして、150℃/30mmHgで40時間反応を行い平均分子量 $M_w=110,000$ のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HC112.0kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥してポリ乳酸粉末6.1kg(収率85%)を得た。この粉末を押出で熔融シベレット化し、乳酸系樹脂Aを得た。この樹脂は平均分子量 $M_w=100,000$ であった。

##### 【0013】製造例2

L-乳酸100部をDL-乳酸100部に変えた他は製造例1と同様にしてベレット化し、乳酸系樹脂Bを得た。この樹脂は平均分子量 $M_w=110,000$ であった。

##### 【0014】製造例3~4

L-乳酸100部をL-乳酸80部とヒドロキシカルボン酸成分20部に変えた他は製造例1と同様にしてベレット化し、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体を得た。ヒドロキシカルボン酸成分がグリコール酸の場合を製造例3、同じくヒドロキシカルボン酸成分がε-カプロラク톤の場合を製造例4とした。ポリマーの平均

\*一の種類等によって適宜決定される。

【0011】例えば、50cc注射筒の4本取り成形の場合、下記の条件下で成型するのが好ましい。

分子量(重量平均分子量)はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

装置 : 島津LC-10AD

検出器 : 島津RID-6A

カラム : 日立化成GL-S350DT-5、GL-S370DT-5

溶媒 : クロロホルム

濃度 : 1%

注入量 : 20μl

流速 : 1.0ml/min

【0015】実施例1~3

製造例1で得られた乳酸系樹脂Aと、製造例2で得られた乳酸系樹脂Bを混合し、射出成型機により、容量50mlの注射筒を得た。

【0016】比較例1~2

実施例1~3で用いた乳酸系樹脂Aと乳酸系樹脂Bに変えて、樹脂をポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバレーレート共重合体に変えた場合を比較例1にポリプロピレンに変えた場合を比較例2にした他は実施例1と同様にして、射出成型により注射筒を得た。実施例及び比較例で得た各々の注射筒はそれぞれ次ぎに示す測定を行った。

①光線透過率; JIS K-6714による。

②土壌分解性試験; 該注射筒を温度35℃、水分30%の土壌中に埋設して注射筒の分解試験を行った。分解の評価は、外観変化と重量の減少率により判定した。

以上の結果を表-1(表1)に示す。比較例1は土壌分解性はかなりあるものの、光線透過率が70%と悪かった。

【0017】実施例4~5

製造例3~4で得たL-乳酸とヒドロキシカルボン酸の共重合体を用いた他は、実施例1と同様にして、注射筒を成形しその物性を前記測定方法により、各測定結果を求め、これを表-2(表2)に示した。

【0018】

【表1】

5  
表-1

6

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
ポリマーの組成	乳酸系樹脂A (wt%)	90	80	0	ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバレレート共重合体	ポリプロピレン
	乳酸系樹脂B (wt%)	10	20	100		
物性	光線透過率(%)	92	91	91	70	85
土試験 分解2 性月 間	外 観	外力により容易に形が崩れた				変化なし
	重量減少率(%)	14	17	18	19	0

【0019】

\* \* 【表2】

表-2

		実施例4	実施例5
ポリマーの組成	ヒドロキシカルボン酸成分の種類	グリコール酸	ε-カプロラクトン
	平均分子量 Mw	10万	7万
物性	光線透過率(%)	90	90
土試験 分解2 性月 間	外 観	外力により容易に形が崩れた	
	重量減少率(%)	17	21

【0020】

【発明の効果】本発明による乳酸系ポリマーを主体とする熱可塑性樹脂組成物からなる注射筒は透明性に優れ、

また廃棄物として地中に埋設されたり海や川に投棄された場合、紙や木等の天然物と同じように自然環境中で比較的短い期間の内に無害な水と炭酸ガスに分解する。

(5)

特開平6-304253

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 和彦  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

**THIS PAGE BLANK (UPTO)**